



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 208 087**

⑫ Número de solicitud: 200201588

⑮ Int. Cl.7: **C01B 39/00**

C09B 57/10

C08G 61/00

H01L 51/20

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **01.07.2002**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2004**

Fecha de la concesión: **15.02.2005**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.03.2005**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.03.2005

⑰ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia
-CTT- Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

⑰ Inventor/es: **Álvaro Rodríguez, Mercedes;
Corma Canós, Avelino;
Galletero Pedroche, María Sales y
García Gómez, Hermenegildo**

⑰ Agente: **No consta**

⑮ Título: **Un material electroluminiscente conteniendo un polímero conjugado o complejos de metales térreos en el interior de zeolitas y materiales porosos, y su procedimiento de preparación.**

⑮ Resumen:

Un material electroluminiscente conteniendo un polímero conjugado o complejos de metales térreos en el interior de zeolitas y materiales porosos y su procedimiento de preparación.

Un material electroluminiscente que comprende al menos un compuesto electroluminiscente soportado en una matriz, en el que la matriz está seleccionada entre materiales microporosos y materiales mesoporosos, seleccionados entre zeolitas, óxidos porosos, tamices moleculares, silicoaluminofosfatos y aluminosilicatos, el compuesto electroluminiscente está seleccionado entre polímeros derivados de polifenilenvinileno, complejos de iones de metales térreos con 8-hidroxiquinolina, y combinaciones de los mismos, y donde el compuesto electroluminiscente está alojado en espacios interiores de la matriz. Estos materiales electroluminiscentes poseen excelentes prestaciones en término de estabilidad química al ambiente (oxígeno, humedad, CO₂ etc.), durabilidad (número de ciclos electroluminiscentes en condiciones aeróbicas), control del estado de agregación (aislados o estando asociado por parejas o más).

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Un material electroluminiscente conteniendo un polímero conjugado o complejos de metales térreos en el interior de zeolitas y materiales porosos, y su procedimiento de preparación.

Campo técnico de la invención

La presente invención pertenece al campo de los materiales electroluminiscentes, particularmente aquellos con estructura polimérica derivada del polifenilenvinileno y complejos de iones de metales térreos con 8-hidroxi-quinolina y derivados incluidos o depositados con un soporte.

Estado de la técnica anterior a la invención

Desde hace bastantes años se conoce que determinados materiales y compuestos tienen propiedades fotoquímicas que los convierten en materiales electroluminiscentes (J. Shinar, N.C. Greenham and R.H. Friend, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1995, **2528**, 32)(A.B. Holmes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, P.L. Burn, J.H. Burroughes, R.H. Friend, N.C. Greenham, R.W. Gymer and D.A. Halliday, *Synth. Met.*, 1993, **57**, 4031)(J.J.M. Halls, D.R. Baigent, F. Cacialli, N.C. Greenham, R.H. Friend, S.C. Moratti and A.B. Holmes, *Thin Solid Films*, 1996, **276**, 13)(R.H. Friend, *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**, 425) (R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Bredas, M. Logdlund and W.R. Salaneck, *Nature*, 1999, **397**, 121)(R.H. Friend, *Phys. Scr.*, **T**, 1996, **9-15**)(R.H. Friend and N.C. Greenham, *Phys. Prop. Polym. Handb.*, 1996, 479)(F. Babou, B. Bigot, G. Coudurier, P. Sautet and J.C. Védrine, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **90**, 519)(D.R. Baigent, N.C. Greenham, J. Gruener, R.N. Marks, R. H. Friend, S. C. Moratti and A. B. Holmes, *Synth. Met.*, 1994, **67**, 3)(D.R. Baigent, F. Cacialli, N.C. Greenham, J. Gruener, H.F. Wittmann, R.H. Friend, S.C. Moratti and A.B. Holmes, *Solid-State Electron.*, 1996, **40**, 477)(H. Becker, S.E. Burns, G.J. Denton, N.T. Harrison, N. Tessler, T.D. Wilkinson and R.H. Friend, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1998, **488**, 3)(D.D.C. Bradley A.R. Brown. P.L. Burn, J.H. Burroughes, R.H. Friend, N.C. Greenham, R.W. Gymer, A.B. Holmes, A.M. Kraft and R.N. Marks, *Spec. Publ. - R. Soc. Chem.*, 1993, **125**, 120)(A.R. Brown, N.C. Greenham, R.W. Gymer, K. Pichler, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, P.L. Burn, A. Kraft and A.B. Holmes, *NATO ASI Ser.*, Ser. E, 1993, **246**, 87).

Existen compuestos electroluminiscentes que tienen como principal característica el poseer una intensa emisión en el azul ($\lambda = 490$ a 550 nm) y tienen aplicaciones en sistemas emisores de luz ("LED o light emitting diodes"). Estos tipos de compuestos, con emisión en el azul difieren considerablemente en su estructura química. Un tipo de compuestos electroluminiscentes consiste en polímeros conjugados del tipo *p*-fenilenvinileno (I), que se preparan por polimerización de los precursores monoméricos adecuados obtenidos por ejemplo por reacción del dibromuro del *p*-fenilenvinileno con tetrahidrotiofeno seguida de calentamiento en medio básico donde se produce la polimerización y una etapa final de eliminación. (Número PCT/GB90/00584; Inventores: Friend, R.H.; Burroughes, J.H.; Bradley, D.D.).

Un segundo tipo de compuestos (II) con actividad para LEDs consiste en complejos de iones de metales térreos con la 8-hidroxi-quinolina o derivados como ligando. Estos complejos, que en general poseen una estructura octaédrica alrededor del ión metálico, se pueden preparar a partir del heterociclo quinolínico aromático por reacción con borohidruro de litio o con hidruros de otros metales térreos.

Es conocido (J. Morgado, R.H. Friend and F. Cacialli, *Synth. Met.*, 2000, **114**, 189 y las referencias allí citadas) que los compuestos descritos más arriba sufren una pérdida gradual de su capacidad electroluminiscente debido a su descomposición parcial por reacción con el oxígeno y humedad atmosféricos. Además también es conocido, que la configuración de los dobles enlaces en la cadena y la conformación del polímero influye en las propiedades electroluminiscentes del mismo. Por otro lado, también los complejos metálicos sufren degradación y están afectados por fenómenos de agregación y envejecimiento que disminuye su capacidad electroluminiscente.

Descripción de la invención

El objeto de la presente invención es poner a disposición unos nuevos materiales electroluminiscentes que poseen excelentes prestaciones en término de estabilidad química al ambiente (oxígeno, humedad, CO₂ etc.), durabilidad (número de ciclos electroluminiscentes en condiciones aeróbicas), control del estado de agregación (aislados o estando asociado por parejas o más).

Los nuevos materiales presentan una excelente durabilidad que se consigue mediante la incorporación de un componente electroluminiscente en el interior de una matriz inerte y rígida, cuyos vacíos interiores (micro o , mesoporos) definen un espacio compartimentalizado donde se aloja el huésped electroluminiscente. La matriz del material poroso protege el huésped encapsulado del ataque de agentes externos a la vez que proporciona un grado de control de sus propiedades moleculares y electroluminiscentes. Al mismo tiempo la incorporación en el interior de los poros de la matriz permite una interacción íntima con otros huéspedes o iones que actúan dando o quitando electrones (compuestos co-dopantes) ó modificando cualquier propiedad del compuesto electroluminiscente.

La inclusión de estos huéspedes electroluminiscentes en el interior de los materiales inorgánicos formados por tamices moleculares micro o mesoporosos permite preparar nuevos materiales electroluminiscentes menos sensibles

al O₂, humedad y CO₂, además de controlar las conformaciones preferentes y la agregación de los huéspedes ocluidos. Igualmente, es posible conseguir la variación de sus propiedades electroluminiscentes del componente activo mediante la co-inclusión de iones inorgánicos (alcalinos, alcalinotérreos, térreos y metales de transición) así como de otros huéspedes orgánicos dadores o aceptores de electrones entre los que cabe mencionar el fullereno (C₆₀, C₇₀ etc.), metilviológeno, rutenio (II) tris bipyridilo, 2,4,6-trifenilpirilios y derivados del tetratiofulvaleno. En el caso de agentes co-dopantes voluminosos se requiere de tamices moleculares de tamaño de poro suficientemente grande para permitir su inclusión.

La presente invención se refiere, por tanto a un nuevo tipo de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos constituidos por un huésped orgánico o complejo metálico formado por los compuestos electroluminiscentes antes descritos, incluido en los canales o cavidades de estructuras micro o mesoporosas formadas por canales regulares con dimensiones de poro mayores de 0.55 nm tales como zeolitas, silicoaluminofosfatos (SAPOS) y tamices moleculares mesoporosos como por ejemplo MCM-41, MCM-48, HSM, SBA-15.

Concretamente, la presente invención se refiere a un material electroluminiscente que comprende al menos un compuesto electroluminiscente soportado en una matriz, en el que

la matriz está seleccionada entre materiales microporosos y materiales mesoporosos, seleccionados entre zeolitas, óxidos porosos, tamices moleculares, silicoaluminofosfatos y aluminosilicatos,

el compuesto electroluminiscente está seleccionado entre polímeros derivados de polifenilenvinileno, complejos de iones de metales térreos con 8-hidroxiquinolina, y combinaciones de los mismos, y

el compuesto electroluminiscente está alojado en espacios interiores de la matriz.

De acuerdo con la invención, la matriz puede ser una zeolita seleccionada entre zeolitas CsX, KX zeolitas NaY, KY zeolitas CsY y combinaciones de las mismas, en cuyo caso el compuesto es preferentemente un polímero conjugado de fenilenvilideno. Así, la matriz puede ser zeolita CsX y el material electroluminiscente polifenilenvinileno.

La matriz también puede ser un tamiz molecular seleccionado entre tamices moleculares MCM-41, MCM-48, HSM, SBA-15, HBS, y combinaciones de los mismos. El tamiz molecular mesoporoso tiene preferentemente una relación Si/Al entre 5 y ∞.

De acuerdo con la invención, el material electroluminiscente también puede estar comprendido por una zeolita que contiene en su interior un complejo que comprende al menos un metal térreo con al menos un derivado de 8-hidroxiquinolina.

Así: la matriz puede ser, por ejemplo,

* zeolita MCM-22 y el complejo es un complejo hidroxiquinolinato de Boro alojado en el interior de la zeolita;

* zeolita NaY y el complejo es un complejo 2-hidroxiquinaldinato de Al encapsulado en la zeolita NaY;

* zeolita NaY que contiene encapsulado un complejo 8-hidroxiquinaldinato de Ga;

* borosilicato mesoporoso(B)MCM-41 y el complejo es un complejo 8-hidroxiquinaldinato de Al encapsulado.

De acuerdo con la invención, el material puede contener además un agente dopante que puede estar seleccionado entre iones metálicos, moléculas orgánicas dadoras de electrones, moléculas orgánicasceptoras de electrones, y combinaciones de los mismos.

Cuando el compuesto electroluminiscente es un polímero derivado de polifenilenvinileno, el material electroluminiscente puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende:

una primera etapa en la que un material inorgánico con capacidad de intercambio iónico seleccionado entre zeolitas (tales como zeolitas CsX, zeolitas NaY, zeolitas CsY y combinaciones de las mismas), óxidos porosos, tamices moleculares (preferentemente con una relación Si/Al entre 5 y ∞, y que pueden ser, por ejemplo, MCM-41, MCM-48, HSM, SBA-15, HBS, y combinaciones de los mismos), silicoaluminofosfatos y aluminosilicatos se somete a intercambio iónico con una disolución de bromuro de *p*-fenilendimetileno-1,1-bis(tetrahidrotiofen-1-ium) o derivados para obtener un material impregnado intercambiado;

una segunda etapa que comprende someter el material conteniendo el dication *p*-fenilendimetileno intercambiado a calentamiento hasta que se forma un polímero derivado de polifenilenvinileno encapsulado en el material intercambiado; y

una tercera etapa que comprende purificar el material electroluminiscente mediante extracción sólido-líquido. La extracción puede llevarse a cabo empleando CH₂Cl₂ como disolvente.

Cuando el compuesto electroluminiscente está seleccionado entre complejos de iones de metales térreos con 8-hidroxiquinolina o derivados, el material electroluminiscente de la presente invención puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende:

- 5 formar complejos de iones de metales térreos con un compuesto de 8-hidroxiquinolina seleccionado entre 8-hidroxiquinolina y derivados de 8-hidroxiquinolina, en un material inorgánico seleccionado entre zeolitas, óxidos porosos, tamices moleculares, silicoaluminofosfatos y aluminosilicatos para obtener un sólido en el que están formados dichos complejos en el interior de la matriz inorgánica; y
- 10 separar el sólido y someter el sólido recuperado a extracción sólido-líquido en un disolvente para obtener el material electroluminiscente. La extracción puede realizarse empleando, por ejemplo, CH_2Cl_2 como disolvente.

En una primera realización preferente de este procedimiento, los complejos entre los iones de metales térreos y el ligando orgánico pueden formarse mediante una etapa de suspensión en la que el material inorgánico en el que está previamente incorporado el metal térreo por intercambio iónico, se suspende en una disolución del ligando orgánico en un disolvente, que puede estar seleccionado entre alcoholes, cetonas y disolventes halogenados. Preferentemente, la suspensión se agita a una temperatura entre temperatura ambiente y temperatura de reflujo, durante 2 a 24 horas.

Mediante esta primera realización del procedimiento, pueden prepararse, por ejemplo, los materiales electroluminiscentes en los que

- * los complejos son complejos de 8-hidroxiquinaldinato de Al y el soporte inorgánico es zeolita Al-NaY preparada a partir de zeolita NaY intercambiada con Al^{3+} ;
- 25 * los complejos son complejos de 8-hidroxiquinaldinato de Ga^{3+} y el soporte inorgánico es zeolita Ga-NaY preparada a partir de zeolita NaY intercambiada con Ga;
- * los complejos son complejos de 8-hidroxiquinaldinato de Al y el soporte inorgánico es MCM-41 preparada a partir de MCM-41 intercambiada con Al^{3+} .

En una realización del procedimiento antes descrito, el soporte inorgánico conteniendo iones del metal térreo ha sido previamente impregnado con 8-hidroxiquinolina disuelta en diclorometano y calentado.

En una segunda realización del procedimiento, los complejos entre los iones de metales térreos y el compuesto pueden formarse mediante las etapas de:

- mezclar el material inorgánico que contiene el metal térreo en su red cristalina, con el compuesto y en forma sólida, hasta obtener una mezcla uniforme; y
- 40 calentar la mezcla a vacío entre 12 y 48 horas a una temperatura entre 50 y 300°C.

Mediante esta segunda realización del procedimiento pueden prepararse, por ejemplo, materiales electroluminiscentes en los que el complejo es hidroxiquinolinato de Boro, el compuesto es 8-hidroxiquinaldina y el soporte inorgánico es MCM-22.

Los materiales electroluminiscentes anteriormente descritos pueden emplearse para formar electrodos tales como, por ejemplo en forma de película micrométrica.

Breve descripción de las figuras

A continuación se describirán algunos modos de realizar la invención y unos ejemplos, en los que se hace referencia a unas figuras en las que:

la figura 1 es un espectro UV-Vis obtenido mediante la técnica de reflectancia difusa de una muestra de un polímero derivado del polifenilenvinileno, encapsulado en el interior de la zeolita CsX.

la figura 2 ilustra una región del espectro de infrarrojo (IR), de la muestra del polímero polifenilenvinileno en la zeolita CsX. El espectro fue registrado a temperatura ambiente y presión reducida tras someter el material a calentamiento de 200°C durante una hora;

la figura 3 es un espectro de resonancia de $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ de sólidos, del polímero polifenilenvinileno en la zeolita CsX con una única señal ancha a 128.7 ppm;

la figura 4 ilustra espectros de luminiscencia para la muestra del polímero polifenilenvinileno encapsulado en la zeolita CsX cuando la muestra se excita a 350 nm. Los espectros se registraron a temperaturas entre ambiente y 73K;

la figura 5 muestra la respuesta de corriente frente a voltaje aplicado para un film de PPV encapsulado en zeolita CsX depositado sobre cátodo de ITO; y

la figura 6 es un espectro de emisión registrado a temperatura ambiente para la muestra de un complejo de un metal térreo con 8-hidroxiquinolina, encapsulado en el interior de la zeolita (B) MCM-22 (longitud de onda de excitación, $\lambda = 350$ nm).

5 Descripción de modos de realizar la invención

I- Preparación, caracterización y propiedades electroluminiscentes del polifenilenvinileno y derivados encapsulados en el interior de zeolitas y aluminosilicatos porosos

La inclusión de los compuestos electroluminiscentes puede llevarse a cabo preferentemente en zeolitas de poro medio, y grande como la ZSM-5, MCM-22, ferrierita, faujasitas X e Y y tamices moleculares micro o mesoporosos con capacidad de intercambio iónico. Estos tamices moleculares contienen en su composición elementos del grupo del Si, Al, además del Fe^{3+} , Ge, Ti, V, Sn y mezclas de estos. Más específicamente pueden utilizarse tamices moleculares micro o mesoporosos formados por sílice o silicatos de compuestos trivalentes tales como Al, B, Ga, Fe, Cr o mezclas de ellos, que además pueden contener Ti, V, Sn o mezclas de estos. Estos tamices moleculares pueden ser intercambiados en diferentes proporciones con metales alcalinos, alcalinotérreos, térreos y metales de transición, o pueden prepararse en su forma protónica y amónica. Como tamices mesoporosos se emplean aluminosilicatos del tipo MCM-41, MCM-48 y HBS, con relación Si/Al entre 5 y ∞ .

La preparación de los materiales electroluminiscentes híbridos de la presente invención puede llevarse a cabo tratando el componente inorgánico constituido por el tamiz molecular micro o mesoporoso con una disolución acuosa entre 0.03 y 0.1 M de dibromuro de *p*-fenilendimetileno-1,1-bis(tetrahidrotiofen-1-ium) o derivados, sometido el sólido a intercambio iónico a temperaturas entre 80-120°C, durante un tiempo entre 5 minutos y 12 h. Opcionalmente el procedimiento de intercambio iónico se puede repetir empleando disoluciones del compuesto de dibromuro de *p*-fenilendimetileno-1,1-bis(tetrahidrotiofen-1-ium) en concentraciones de hasta 1 M. El sólido resultante, se somete a un calentamiento entre 150 y 300°C durante 24 h y a vacío, seguido de un proceso de extracción.

El material resultante contiene el correspondiente polímero derivado del polifenilenvinileno, encapsulado en el interior del tamiz molecular inorgánico. Los contenidos en polímero orgánico están comprendidos entre 0.1 y 10% en peso de Carbono.

La estructura del polímero se confirma equívocamente mediante técnicas espectroscópicas. Así para el caso de los materiales conteniendo los polímeros del tipo I se observa en espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa, la presencia de una banda de absorción con $\lambda_{\text{max}} = 250$ nm con un hombro ~ 350 nm que coincide con la descrita para este polímero cuando no está ocluido en materiales inorgánicos. La figura 1 ilustra el espectro UV-Vis de un polímero derivado del fenilenvinileno, encapsulado en el interior del tamiz molecular inorgánico, CsX.

En espectroscopia de infrarrojo destacan como vibraciones más características el pico a 1640 cm^{-1} característico de dobles enlaces conjugados. La figura 2 ilustra la región del espectro de infrarrojo de una muestra de polifenilenvinileno, encapsulado en el interior del tamiz molecular inorgánico. En resonancia de RMN- ^{13}C de sólidos, se observa una única señal ancha a 128.7 ppm característica de carbonos con hibridación sp^2 , destacando la total ausencia de cualquier señal correspondiente al catión sulfonio monomérico o a impurezas de la síntesis que contengan carbonos con hibridación sp^3 . La figura 3 muestra un espectro de resonancia de RMN- ^{13}C de sólidos del polifenilenvinileno, encapsulado en el interior del tamiz molecular inorgánico.

El material formado por el soporte inorgánico conteniendo polímero del tipo I emite luz azul ($\lambda_{\text{em}} = 450 - 700$) cuando se excita a una longitud de onda entre 340 a 380 nm a temperatura ambiente. La intensidad de la emisión y la resolución de las bandas aumenta a medida que disminuye la temperatura a la que se encuentra la muestra. Un espectro representativo de emisión se encuentra en la figura 4.

La preparación de los materiales que conllevan polímeros tipo I puede ser igualmente llevados a cabo partiendo de un tamiz molecular inorgánico en el que además de cualquiera de los iones metálicos o inorgánicos mencionados se encuentre presente una especie orgánica dadora o aceptora de electrones tal como por ejemplo cualquier fullereno y en particular C_{60} y C_{70} , cualquier viológeno, 2,4,6-trifenilpirilio o catión N-alkilpiridinio y tetratiofulvaleno y sus derivados o cualquier combinación de estos.

Una vez obtenidos los materiales híbridos electroluminiscentes, se puede preparar electrodos conteniendo el material híbrido formado por el sólido inorgánico y el polímero conjugado I, siguiendo técnicas conocidas en el arte. Un procedimiento de preparación de dichos electrodos consistiría en depositar el material híbrido a partir de una suspensión en acetona o diclorometano u otro disolvente volátil sobre un electrodo conductor transparente de ITO (óxido de indio estaño).

La deposición puede realizarse extendiendo una película sobre un electrodo transparente de ITO conductor con un rodillo apropiado o mediante la caída de una gota sobre una placa girando a 1000 r.p.m o superior ("spin-coating"). El espesor estimado de los films puede variar entre 0.1 y 20 micras. Este electrodo actúa como cátodo.

Como ánodo se puede utilizar otro electrodo ITO transparente sin dopar o dopado con un metal como Ca, Al o Au, alternativamente también puede utilizarse un electrodo opaco, totalmente metálico de Al dopado o sin dopar. Los

dos electrodos, uno de los cuales soporta el film del material híbrido sólido inorgánico conteniendo incorporado el polímero electroluminiscente se colocan uno encima del otro evitando su contacto mediante una , fina lámina de teflón de 5 μm de espesor, convenientemente recortada para conseguir una ventana en el centro.

Opcionalmente con el fin de mejorar el contacto electrónico se puede añadir sobre la capa del material electroluminiscente una disolución de yoduro potásico y yodo en etilenglicol anhidro (0.5M y 0.05M de KI e I_2 respectivamente).

La aplicación de un voltaje de corriente continua entre 0 y 40 V permite la observación visual de luz azul siendo emitida por el sistema electroluminiscente. Un perfil típico de respuesta-voltaje para complejos de *p*-fenilenovinileno en la zeolita CsX se muestra en la Figura 5.

II- Descripción detallada de la preparación, caracterización y propiedades electroluminiscentes de complejos de metales térreos con la 8-hidroxiquinolina, encapsulados en el interior de zeolitas y aluminosilicatos porosos

Los sistemas a los que se refiere este apartado utilizan para su preparación las siguientes zeolitas como matrices inertes porosas de los materiales electroluminiscentes:

1- Zeolitas conteniendo Boro en la red con una relación Si/B entre 5 y 1000. La estructura de estos sólidos porosos corresponden a zeolitas de tipo BEA (M.A. Camblor, A. Mifsud and J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, 1991, **11**, 792), ZSM-5 (R.J. Argauer and G.R. Landolt, *U.S. Pat.*, 1982, 3 702 886), ITQ-2 (A. Corma, V. Fornés, S.B. Pergher, T.L.M. Maesen and J. G. Buglas, *Nature*, 1998, **396**, 353-355), ITQ-6 (A. Corma, U. Díaz, M.E. Domine and V. Fornés, *Angew. Chem.*, 2000, **39**, 1499) y MCM-22 (A. Corma, C. Corell and J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, 1995, **15**, 2). Igualmente, el soporte puede ser , un aluminosilicato mesoporoso del tipo MCM-41 (P. Behrens and M. Haak, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 696)(P. Behrens, *Adv. Mater.*, 1993, **5**, 127), MCM-48 y HBS. La descripción detallada de la forma de obtención de cada uno de estos materiales se encuentra en la literatura.

2- Igualmente se prepararon las mismas zeolitas y aluminosilicatos mesoporosos conteniendo Al en la red.

3- Igualmente se emplearon soportes porosos conteniendo Ga en la red en zeolitas tales como BEA, ZSM-5, ITQ-2, MCM-22, MCM-41, MCM-48 y HBS.

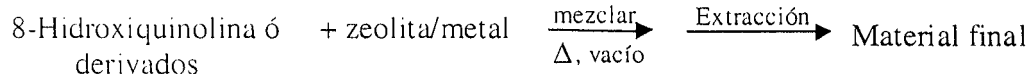
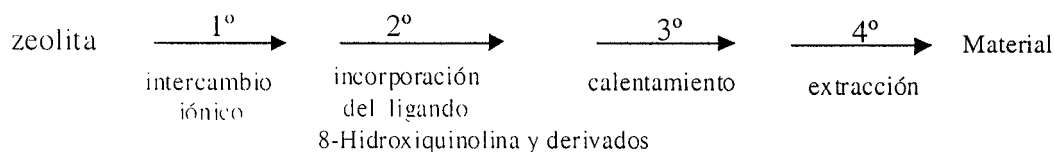
4- Alternativamente también se puede emplear como materiales silicatos micro y mesoporosos en los que se introduce mediante intercambio iónico de los cationes térreos, Al^3 , Ga^{3+} , In^{3+} y Tl^+ .

Todos estos soportes pueden contener además cualquier metal alcalino, alcalinotérreo, así como cationes inorgánicos tales como NH_4^+ y H^+ , y se encuentran libres de cualquier agente director de estructura y catión de amonio cuaternario que haya podido ser empleado para su síntesis.

El procedimiento de preparación del complejo consiste en la absorción de cantidades adecuadas de la 8-hidroxi-quinolina o cualquiera de sus alquil y halo derivados, particularmente la 2-metil-8-hidroxiquinolina y la 2-fluor-8-hidroxiquinolina, en el soporte poroso conteniendo el metal térreo bien en la estructura de la zeolita o como catión de compensación de carga. La incorporación del ligando en el interior de la zeolita para la formación del complejo puede llevarse a cabo de dos maneras alternativas.

La primera consiste en agitar entre 6 y 24 h a temperatura ambiente o de reflujo del disolvente una disolución de la 8-hidroxiquinolina o derivados en un hidrocarburo saturado líquido o disolvente halogenado, en presencia del soporte inorgánico previamente deshidratado por calentamiento a temperaturas entre 100 y 500°C y presión atmosférica o reducida (10^{-2} Pa) durante un tiempo que oscila entre 1 y 24 h. Posteriormente la suspensión se filtra y el sólido se resuspende en una disolución de una sal apropiada del ión metálico en disolventes tales como alcoholes, cetonas o disolventes halogenados, y la suspensión se agita magnéticamente entre ambiente y la temperatura de reflujo del disolvente por un tiempo entre 2 y 24 h. El sólido se separa y se somete a una extracción exhaustiva sólido-líquido empleando CH_2Cl_2 como disolvente.

En el segundo procedimiento la incorporación del ligando se realiza en fase sólida. Una mezcla mecánica de la cantidad adecuada del ligando (entre 10 y 500 mg por gramo del soporte inorgánico) y el soporte deseado conteniendo el metal térreo bien incorporado en la red cristalina o presente como catión de compensación de carga, se prepara mezclando ambos sólidos en un mortero hasta conseguir la máxima uniformidad. Esta mezcla se transfiere a un horno y se calienta entre 12 y 48 h y a vacío a una temperatura constante entre 50 y 300°C, o alternativamente se calienta mediante un programa en el que la temperatura se incrementa entre estos márgenes. Finalizada esta etapa el sólido se somete a extracción exhaustiva sólido-líquido empleando CH_2Cl_2 como disolvente hasta que no se recupera ninguna cantidad adicional de 8-hidroxiquinolina o derivados.



La cantidad de complejo metálico formado se puede estimar en base a los datos de análisis químico (C, H y N), termogravimétricos y elemental. En este último caso es necesario proceder a la degradación previa del sólido utilizando una disolución de HF concentrada a 60° y analizando los metales por ejemplo mediante espectroscopia de absorción atómica cuantitativa.

La estructura de los complejos formados encapsulado en el interior de zeolita se caracterizó por espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa y espectroscopia IR. En el primer caso se observa una banda con un pico a 250 nm y un hombro entre 300-400 nm característica de la transferencia electrónica ligando-metal, mientras que en el IR aparecen las bandas a 1450 y 1610 cm^{-1} .

Todos estos materiales híbridos conteniendo un soporte inorgánico poroso y el complejo metálico exhiben una intensa emisión azul cuando la muestra se excita con radiación ultravioleta entre 350-370 nm. La figura 6 muestra un espectro de emisión registrado a temperatura ambiente para la muestra de un complejo de un metal térreo con 8-hidroxiquinolina, encapsulado en el interior de la zeolita (B) MCM-22.

Estos espectros de emisión son coincidentes con los descritos para las mismas muestras de estos complejos sin estar incorporados en zeolitas (L.M. Leung, W.Y. Lo, S.K. So, K.M. Lee and W. K. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 5640) (X.T. Tau, H. Suzuki, t. Wada, S. Miyata and H. Sasabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9447) (Y. Hamada, h. Kanno, T. Sano, H. Fujii, Y. Nishio, H. Takahashi, T. Usuki and K. Shibata, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**, 1939). Sin embargo en algunos casos, a diferencia de lo que ocurre en el complejo sin soportar, los microporos de la zeolita no permiten una coordinación octaédrica o cuadrado plana alrededor del átomo metálico debido a la limitación espacial impuesta por la estructura cristalina de la zeolita. Sin embargo complejos con estequiometría metal-ligando 1:1 y 1:2 serían posibles y igualmente electroluminiscentes de acuerdo con los datos presentados aquí.

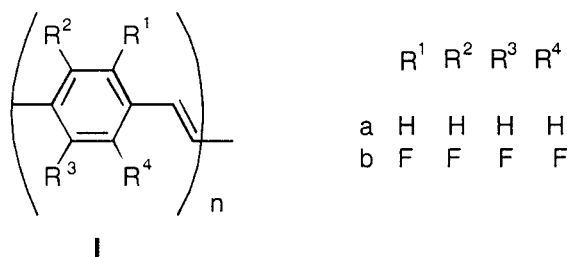
Los electrodos electroluminiscentes basados en materiales formados por la matriz inorgánica y los complejos metálicos del tipo II derivados de la quinolina se preparan de una forma análoga a lo comentado para el caso anterior de los electrodos de derivados de polifenilenvinileno encapsulados en zeolitas.

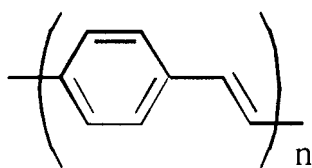
Ejemplos

Preparación de compuestos electroluminiscentes (derivados de polifenilenvinileno o de complejos de metales térreos con la 8-hidroxiquinolina) encapsulados en el interior de zeolitas.

Ejemplo 1

Preparación detallada del polifenilenvinileno (PPV) encapsulado en la zeolita CsX.

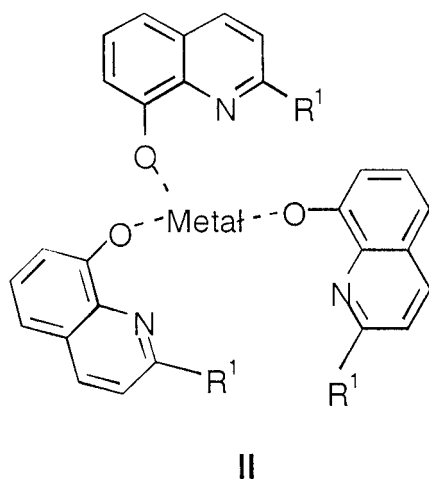


**Ia**

Una disolución acuosa de 73 mg de dibromuro de *p*-fenilendimetileno-1,1-bis(tetrahidrotiofen-1-ium) (0.033M) se agita magnéticamente a la temperatura de reflujo del disolvente en presencia de zeolita CsX en una relación sólido-líquido (238.5 mg en 5 ml agua). La zeolita CsX se obtiene tratando la zeolita comercial NaY con una disolución de acetato de cesio (0.4 M) en 5 ml de agua por gramo de zeolita y agitando la suspensión magnéticamente a 80°C durante 5 h. La zeolita resultante CsX se recoge por filtración a vacío y se utiliza en la preparación del polímero Ia. En una preparación preferente el grado de intercambio de Na⁺ por Cs⁺ fue del 40%. Esta zeolita CsX conteniendo el catión *p*-fenilendimetileno-1,1-bis(tetrahidrotiofen-1-ium) se calienta a 250°C durante 24 h en una atmósfera de presión reducida de 1 mmHg.

Ejemplo 2

Preparación detallada del 8-hidroxiquinolinato de boro en el interior de la zeolita (B)-MCM-22.



Metal : B, Al, Ga, In, Tl

R¹
a H
b CH₃
c F
d CH₂CH₃

La zeolita (B)-MCM-22 conteniendo boro en la estructura del silicato se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente (Use-U.S. Patent 4954325-1990) y que básicamente consiste en la cristalización del precursor de la zeolita (B)-MCM22 a partir de geles TEOS y de H₃BO₃ utilizando N,N,N-trimetil(1-adamantil)amonio (TMADA⁺OH⁻) en piperidina, agua tipo miliQ y sílice (AEROSIL 200) en una relación molar:

SiO₂/B₂O₃ = 3; Piperidina/SiO₂ = 1.4; TMADA⁺/SiO₂ = 0.25; H₂O/SiO₂ = 19

La mezcla de reacción se agita mecánicamente a 175°C durante 7 días. El sólido precursor se calcina utilizando un programa en el que la temperatura se incrementa gradualmente desde temperatura ambiente hasta 550°C durante 7 h, manteniendo seguidamente esta temperatura por espacio de 12 h. La calcinación se lleva a cabo, las primeras 7 h bajo atmósfera de nitrógeno y seguidamente en atmósfera de aire seco. El flujo de gas en ambos casos fue de 1 ml x min⁻¹. Este material (81.2 mg; Si/B = 12) se mezcla mecánicamente en un mortero con 8-hidroxiquinaldina (43 mg, 2.68 10⁻⁴ moles). La mezcla resultante se transfiere a un horno y se calienta a 250°C durante 4 h. Transcurrido este tiempo, el sólido se somete a una extracción exhaustiva sólido-líquido utilizando diclorometano como disolvente. La extracción se continua hasta que no se recupere más ligando.

REIVINDICACIONES

1. Un material electroluminiscente que comprende al menos un compuesto electroluminiscente soportado en una matriz, **caracterizado** porque

la matriz está seleccionada entre materiales microporosos y materiales mesoporosos, seleccionados entre zeolitas, óxidos porosos, tamices moleculares, silicoaluminofosfatos y aluminosilicatos,

el compuesto electroluminiscente está seleccionado entre polímeros derivados de polifenilenvinileno, complejos de iones de metales térreos con 8-hidroxiquinolina, y combinaciones de los mismos,

el compuesto electroluminiscente está alojado en espacios interiores de la matriz.

2. Un material de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la matriz es una zeolita seleccionada entre zeolitas CsX, zeolitas NaY, zeolitas CsY y combinaciones de las mismas, y

el compuesto luminiscente es un polímero conjugado de fenilenvilideno.

3. Un material según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material electroluminiscente es polifenilenvinileno y la matriz es zeolita Al/MCM-41.

4. Un material según la reivindicación 1, caracterizado porque la matriz es un tamiz molecular seleccionado entre tamices moleculares MCM-41, MCM-48, HSM, SBA-15, HBS, y combinaciones de los mismos.

5. Un material según la reivindicación 1 o 4, caracterizado porque el tamiz molecular tiene una relación Al/Si entre 5 y ∞ .

6. Un material según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la matriz es una zeolita que contiene en su interior un complejo que comprende al menos un metal térreo con al menos un derivado de 8-hidroxiquinolina.

7. Un material según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la matriz es zeolita MCM-22 y el complejo es un complejo hidroxiquinolinato de Boro en su interior.

8. Un material según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la matriz es una zeolita NaY y el complejo es un complejo 8-hidroxiquinolinato de Al encapsulado en la zeolita NaY.

9. Un material según la reivindicación 1, **caracterizado** la matriz es una zeolita NaY que contiene encapsulado un complejo 8-hidroxiquinolinato de Ga.

10. Un material según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la matriz es una zeolita (B) MCM-41 y el complejo es un complejo 8-hidroxiquinolinato de Al encapsulado.

11. Un material según cualquiera de las reivindicaciones 1-2 y 4-9, **caracterizado** porque contiene además un agente dopante.

12. Un material según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el agente dopante está seleccionado entre iones metálicos, moléculas orgánicas dadoras de electrones, moléculas orgánicas aceptoras de electrones, y combinaciones de los mismos.

13. Un procedimiento para preparar un material electroluminiscente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el procedimiento comprende

una primera etapa en la que un material inorgánico con capacidad de intercambio iónico seleccionado entre zeolitas, óxidos porosos, tamices moleculares, silicoaluminofosfatos y aluminosilicatos se somete a intercambio iónico con una disolución de bromuro de *p*-fenilendimetileno-1,1-bis(tetrahidrotiofen-1-ium) para obtener un material impregnado intercambiado;

una segunda etapa que comprende someter el material impregnado a calentamiento hasta que se forma un polímero derivado de polifenilenvinileno encapsulado en el material impregnado; y

una tercera etapa en la que se purifica el material electroluminiscente mediante extracción.

14. Un procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque el material inorgánico es una zeolita seleccionada entre zeolitas CsX, zeolitas NaY, zeolitas CsY y combinaciones de las mismas.

15. Un procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque el material inorgánico es zeolita en Al/MCM-41.

16. Un procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque el material inorgánico es un tamiz, molecular seleccionado entre tamices moleculares MCM-41, MCM-48, HSM, SBA-15, HBS, y combinaciones de los mismos.

5 17. Un procedimiento según la reivindicación 13 o 16, **caracterizado** porque el tamiz molecular tiene una relación Al/Si entre 5 y ∞ .

10 18. Un procedimiento para preparar un material electroluminiscente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el procedimiento comprende

formar complejos de iones de metales térreos con un compuesto de 8-hidroxiquinolina seleccionado entre 8-hidroxiquinolina y derivados de 8-hidroxiquinolina, en el interior de un material inorgánico seleccionado entre zeolitas, óxidos porosos, tamices moleculares, silicoaluminofosfatos y aluminosilicatos, para obtener un sólido que forma una matriz inorgánica en la que están formados dichos complejos; y

15 separar el sólido y someter el sólido extraído a extracción sólido-líquido en un disolvente para obtener el material electroluminiscente.

20 19. Un procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque los complejos entre los iones de metales térreos y el compuesto se forman mediante una etapa de suspensión en la que el material inorgánico en el que está impregnado el compuesto, se suspende en una disolución de una sal de los iones de metales térreos en un disolvente.

25 20. Un procedimiento según la reivindicación 19, **caracterizado** porque el disolvente está seleccionado entre alcoholes, cetonas y disolventes halogenados.

21. Un procedimiento según la reivindicación 19, **caracterizado** porque la suspensión se agita a una temperatura entre temperatura ambiente y temperatura de reflujos, durante 2 a 24 horas.

30 22. Un procedimiento según la reivindicación 18 o 19, **caracterizado** porque los complejos son complejos de 8-hidroxiquininaldinato de Ga y el soporte inorgánico es zeolita Al-NaY preparada a partir de zeolita NaY intercambiada con Al^{3+} .

35 23. Un procedimiento según la reivindicación 18 o 19, **caracterizado** porque los complejos son complejos de 8-hidroxiquininaldinato de B y el soporte inorgánico es zeolita Ga-NaY preparada a partir de zeolita NaY intercambiada con Ga.

40 24. Un procedimiento según la reivindicación 18 ó 19, **caracterizado** porque los complejos son complejos de 8-hidroxiquininaldinato de Al y el soporte inorgánico es (B) MCM-41 preparada a partir de MCM-41 intercambiada con Al^{3+} .

25. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 24, **caracterizado** porque el soporte inorgánico ha sido previamente impregnado con 8-hidroxiquinolina disuelta en diclorometano y calentado.

45 26. Un procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque los complejos entre los iones de térreos y el compuesto se forman; mediante las etapas de

mezclar el material inorgánico que contiene el metal térreo en su red cristalina, como catión de compensación de carga, o tanto en su red cristalina y como catión de compensación de carga, con el compuesto en forma sólida, hasta obtener una mezcla uniforme; y

50 calentar la mezcla a vacío entre 12 y 48 horas a una temperatura entre 50 y 300°C.

55 27. Un procedimiento según la reivindicación 18 o 26, **caracterizado** porque el complejo es hidroxiquinolinato de Boro, el compuesto es 8-hidroxiquinaldina y el soporte inorgánico es MCM-22.

28. Un procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque la extracción se realiza empleando CH_2Cl_2 como disolvente.

60 29. Un electrodo electroluminiscente, **caracterizado** porque comprende al menos un material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

30. Un electrodo electroluminiscente según la reivindicación 29, **caracterizado** porque el material es una película micrométrica.

65

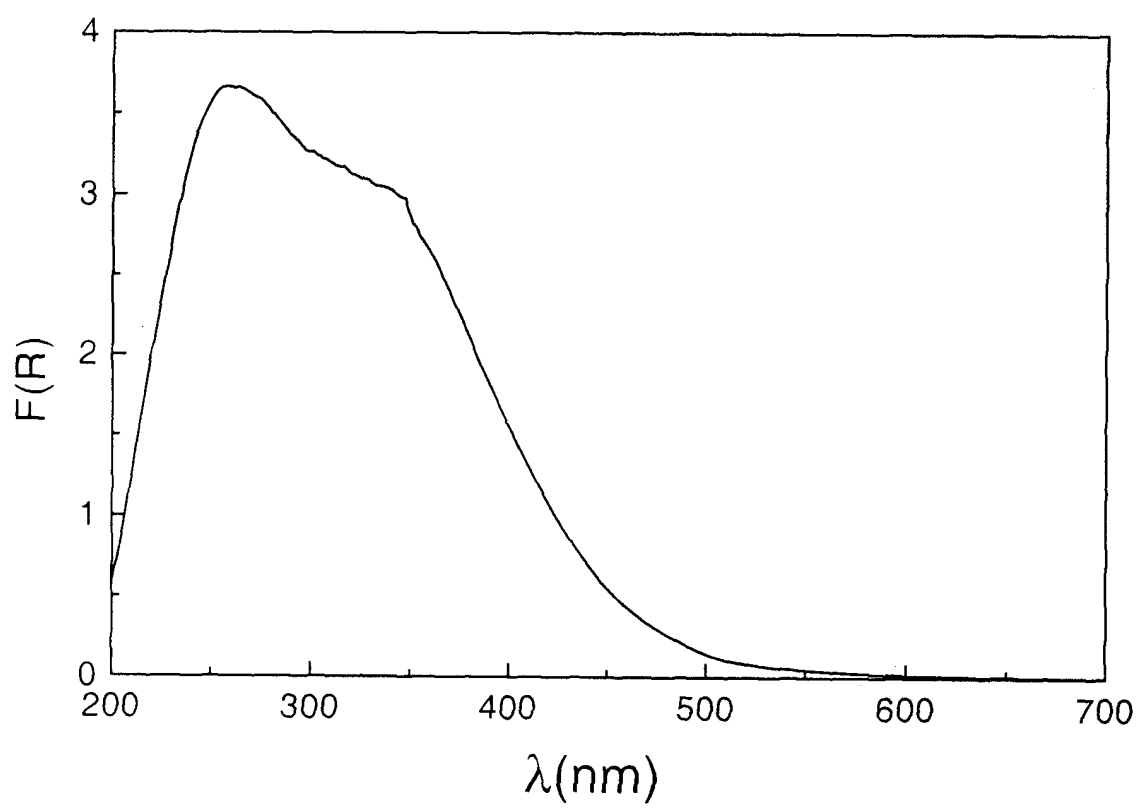


Figura 1

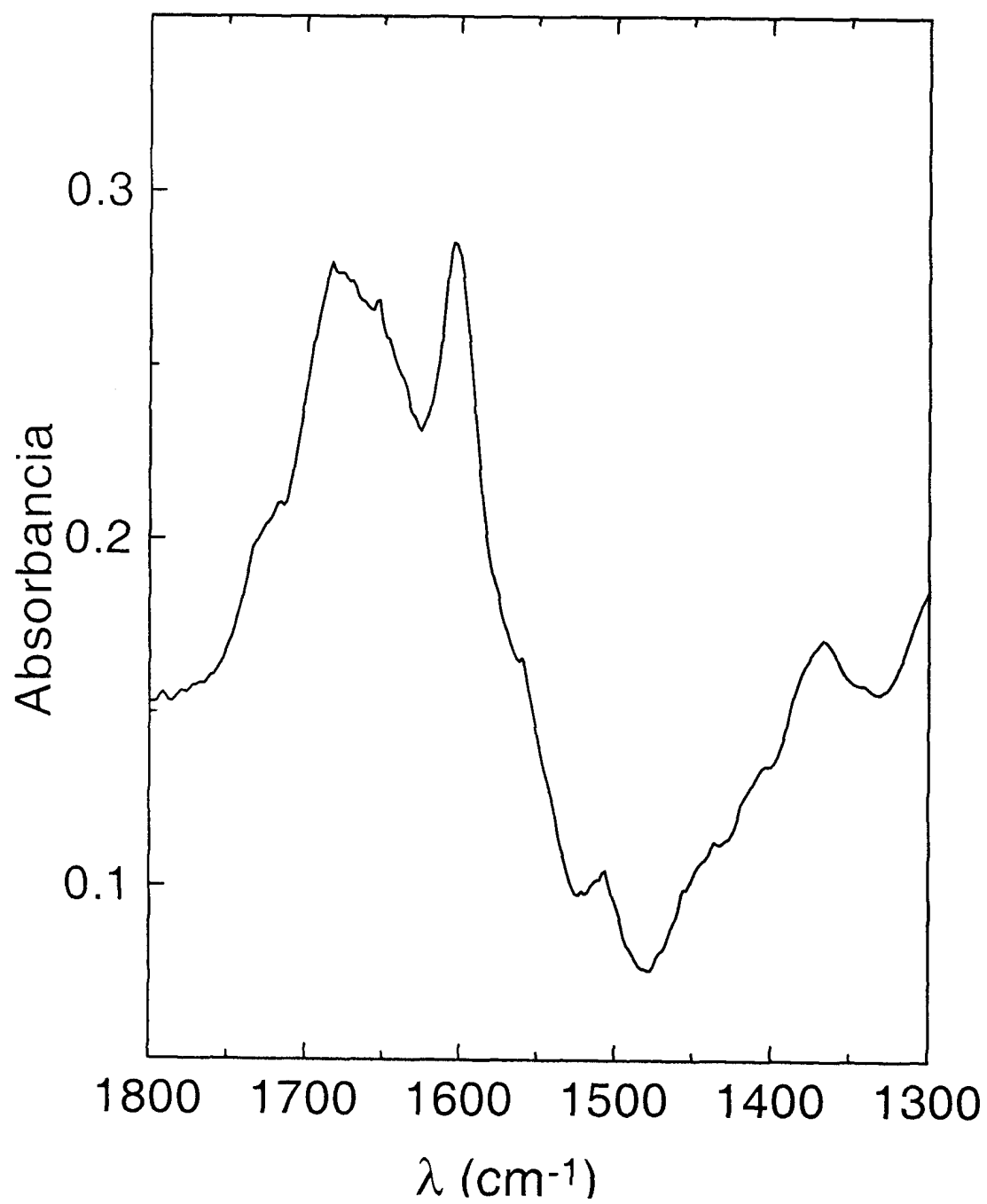


Figura 2

ES 2 208 087 B1

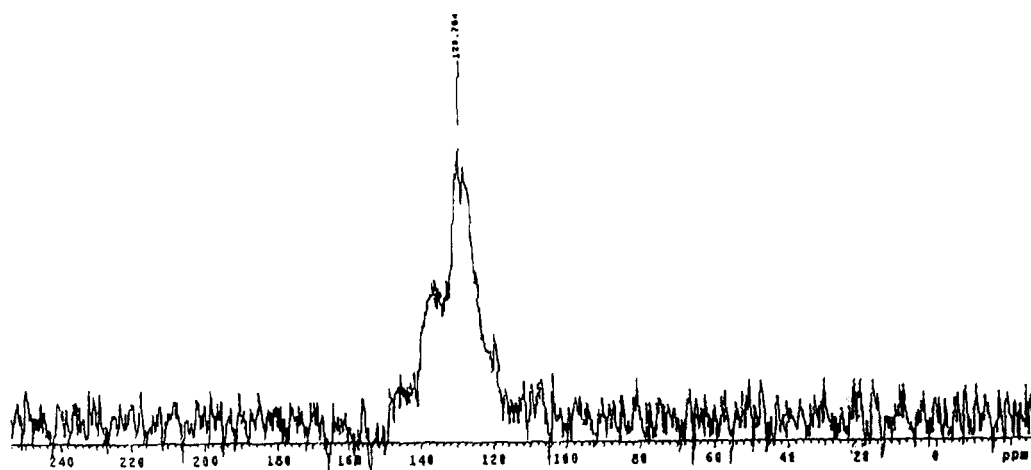


Figura 3

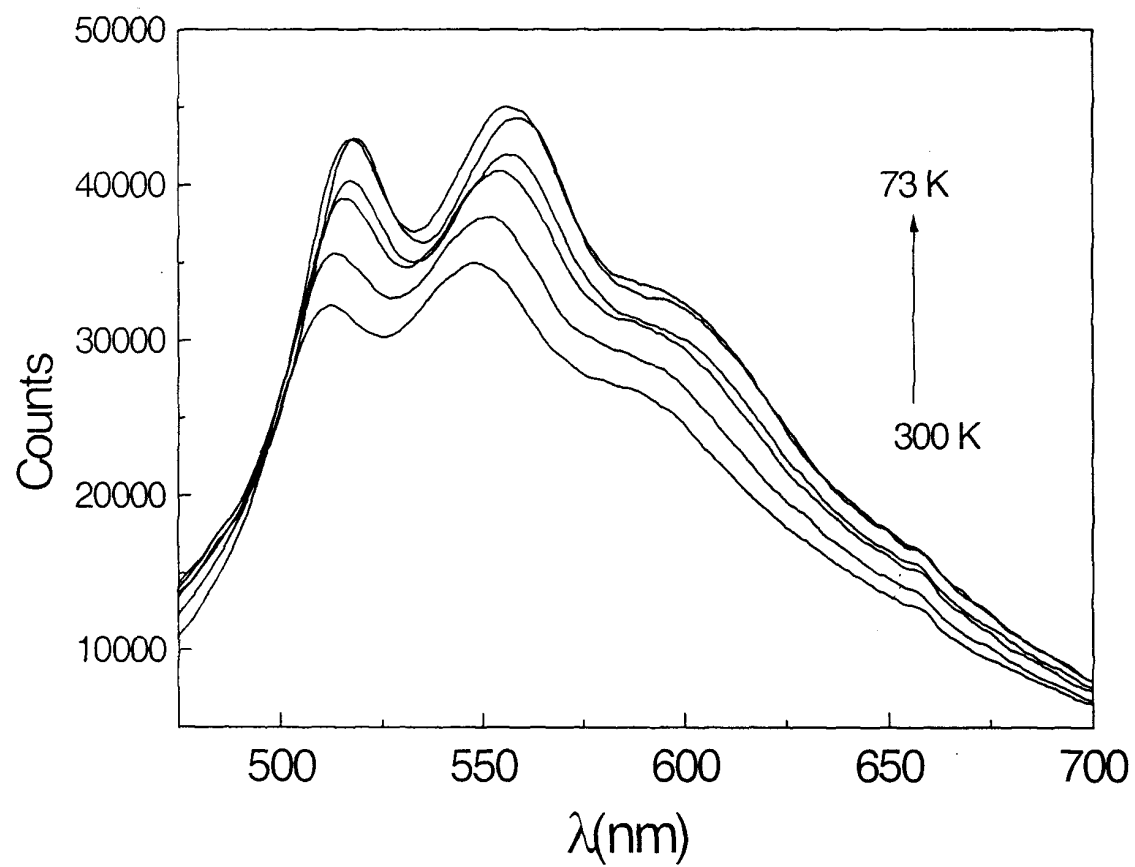


Figura 4

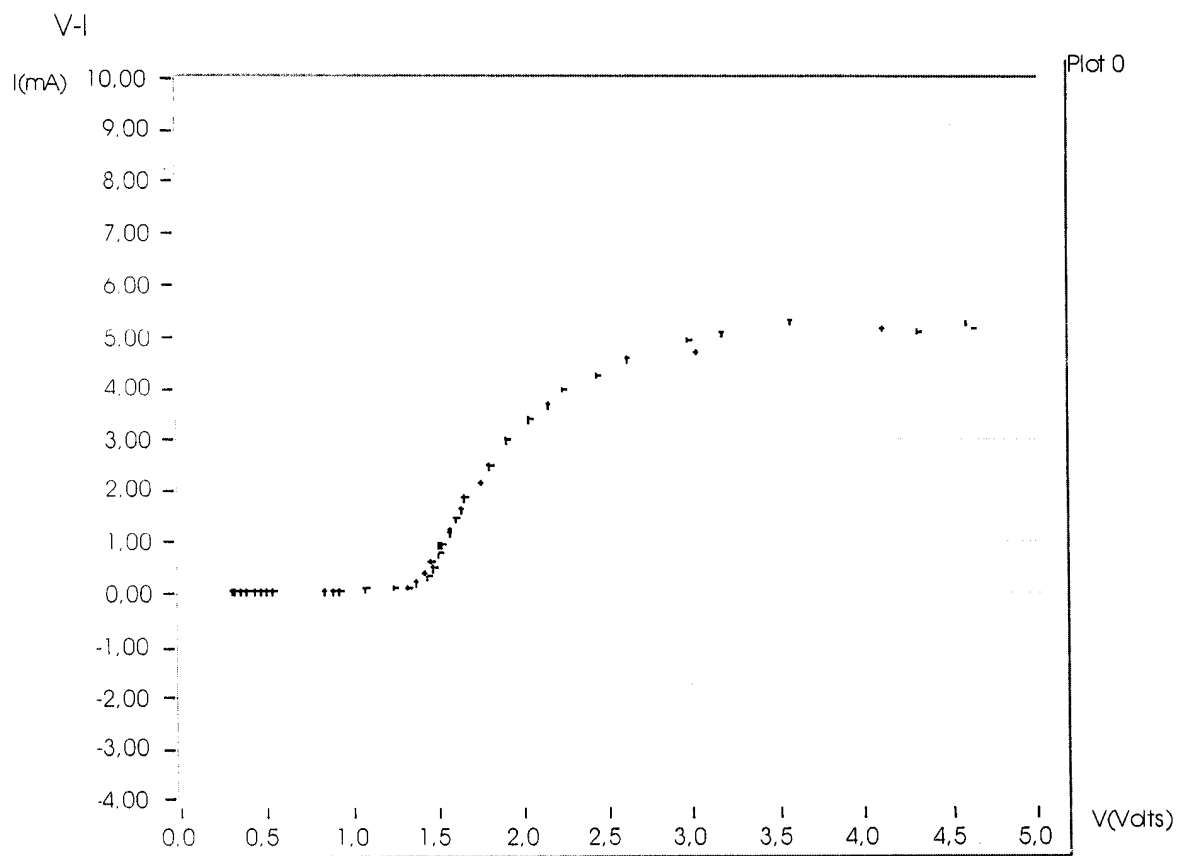


Figura 5

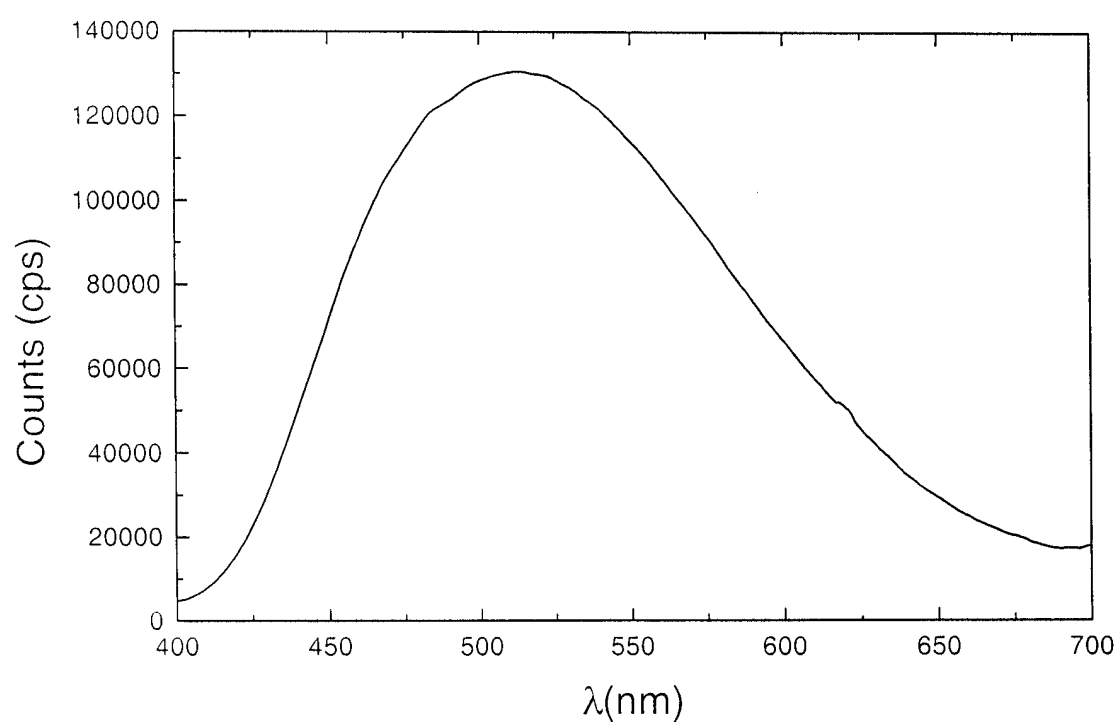


Figura 6



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 208 087

⑫ Nº de solicitud: 200201588

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 01.07.2002

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.7: C01B 39/00, C09B 57/10, C08G 61/00, H01L 51/20

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	SCHULZ-EKLOFF, G. et al. Chromophores in porous silicas and minerals: Preparation and optical properties"MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS. Enero 2002. Vol. 51. Páginas 91-138. ISSN: 1387-1811.	
A	US 6124046 A (JIN et al.) 26.09.2000, columna 4, líneas 25-30; reivindicaciones 2,7,10.	
A	GABELICA, Z. et al. "Stability against color fading azo dyes encapsulated in Ca-aluminosilicate mesoporous substrates" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS. Abril 2001. Vol. 44-45. Páginas 645-652. ISSN: 1387-1811.	
A	LIANSHE FU et al. "Preparation and luminescence properties of the mesoporous MCM-41s intercalated with rare earth complex. MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING B. Enero 2001. Vol. 88. Páginas 68-72. ISSN: 0921-5107.	
A	SCHNEIDER, J. et al. "Preparation and optical transparency of composite materials from methacrylate ester copolymers and faujasites with an embedded azo dye". MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS. Septiembre 2000. Vol. 39. Páginas 257-263. ISSN 1387-1811.	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

19.04.2004

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/1